

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-292570  
(43)Date of publication of application : 15.10.2003

(51)Int.Cl.

C08G 59/22  
C08J 5/24  
H05K 1/03

(21)Application number : 2002-095752

(71)Applicant : MITSUBISHI GAS CHEM CO INC

(22)Date of filing : 29.03.2002

(72)Inventor : ISHII KENJI  
YAMAZAKI KATSUTOSHI  
HIRAMATSU MASAO  
MIYAMOTO MAKOTO

## (54) EPOXY RESIN COMPOSITION FOR LAMINATED PLATE

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a thermosetting resin composition imparting a printed circuit board material excellent in dielectric properties, molding properties, heat resistance, etc., and to provide a laminated plate and printed-circuit board comprising the same.

**SOLUTION:** The thermosetting resin composition comprises an epoxide of a polyphenylene ether oligomer having 700-3,000 of number average molecular weight and epoxy groups on both terminals, and a hardener and the laminated plate and the printed-circuit board using the same.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.01.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the withdrawal  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application] 27.04.2006

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-292570

(P2003-292570A)

(43)公開日 平成15年10月15日 (2003.10.15)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード*(参考)
C 0 8 G 59/22		C 0 8 G 59/22	4 F 0 7 2
C 0 8 J 5/24	C F C	C 0 8 J 5/24	C F C 4 J 0 3 6
H 0 5 K 1/03	6 1 0	H 0 5 K 1/03	6 1 0 L

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願2002-95752(P2002-95752)

(22)出願日 平成14年3月29日 (2002.3.29)

(71)出願人 000004466

三菱瓦斯化学株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(72)発明者 石井 寛治

東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦  
斯化学株式会社東京研究所内

(72)発明者 山崎 克敏

東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦  
斯化学株式会社東京研究所内

(74)代理人 100117891

弁理士 永井 隆

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 積層板用エポキシ樹脂組成物

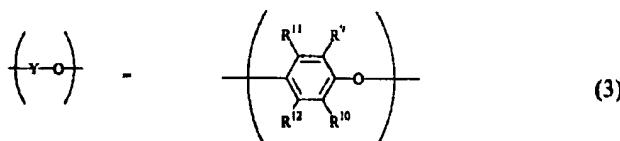
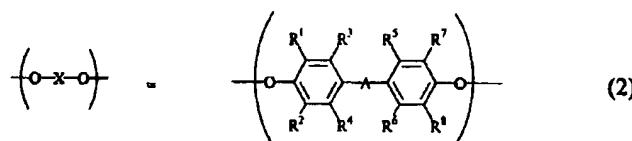
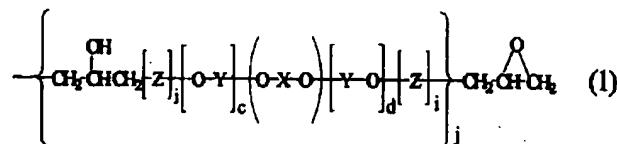
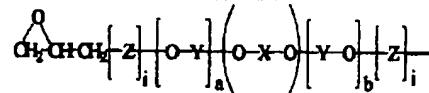
(57)【要約】

【目的】プリント配線板材料において、誘電特性に優れ、さらに成形性、耐熱性等にも優れた熱硬化性樹脂組成物及びこれを用いた積層板、プリント配線板を提供すること。

【構成】数平均分子量が700～3,000の両末端にエポキシ基を有するポリフェニレンエーテルオリゴマーのエポキシ体、及び硬化剤を含有することを特徴とする熱硬化性樹脂組成物及びこれを用いた積層板、プリント配線板。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】構成材料として、数平均分子量が700~3,000の両末端にエポキシ基を有する構造式(1)で表されるポリフェニレンエーテルオリゴマーのエポキシ体、及び\*



(式(1)中、-(O-X-O)-は、構造式(2)で表され、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>は、同一または異なってもよく、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基を示す。R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>は、同一または異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基を示す。Aは、炭素数20以下の直鎖状あるいは、分岐状の炭化水素あるいはフェニル基あるいは、環状の炭化水素を有する有機基である。-(Y-O)-は、構造式(3)で定義される1種類の構造、または構造式(3)で定義される2種類以上の構造がランダムに配列したものである。R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>は、同一または異なってもよく、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基を示す。R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>は、同一または異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基を示す。Zは、炭素数1以上の有機基であり、酸素原子を含むこともある。a、bは、少くともいづれか一方が0でない0~20の整数を示す。c、d※40

\* 硬化剤を含有することを特徴とする積層板用エポキシ樹脂組成物。

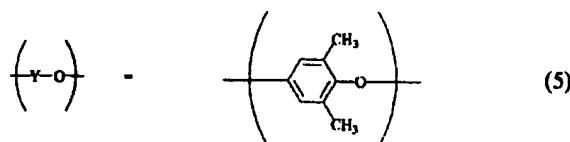
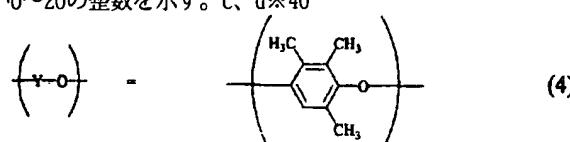
## 【化1】

※は、少なくともいづれか一方が0でない0~20の整数を示す。iは、それぞれ独立に0または1の整数を示す。jは、0~5の整数を示す。)

【請求項2】構成材料として、数平均分子量が700~3,000の両末端にエポキシ基を有する構造式(1)で表されるポリフェニレンエーテルオリゴマーのエポキシ体、及び30 シアネートエステル樹脂を含有することを特徴とする積層板用エポキシ樹脂組成物。

【請求項3】上記構成材料の構造式(1)で表される両末端にエポキシ基を有するポリフェニレンエーテルオリゴマーにおいて、-(O-X-O)-で表される構造式(2)の少なくともR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>がメチル基であり、-(Y-O)-が構造式(4)、あるいは構造式(5)、あるいは構造式(4)と構造式(5)がランダムに配列した構造を有することを特徴とする請求項1記載の積層板用エポキシ樹脂組成物。

## 【化2】



【請求項4】請求項1、2、3に記載の、両末端にエポキシ基を有する構造式(1)で表されるポリフェニレンエーテルオリゴマーのエポキシ体を含有することを特徴とする積層板用エポキシ樹脂組成物を用いたプリプレグおよび積層板、プリント配線板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、新規なエポキシ樹脂を用いた組成物、およびそれを用いた銅張積層板に関する。得られた組成物は低誘電特性であり、成形性に優れ、吸湿後のハンダ耐熱性等の高い信頼性が要求されるプリント配線板に有用な熱硬化性樹脂組成物である。

【0002】

【従来の技術】近年、通信やコンピューター等の進歩に伴い高周波化が進んでおり、信号伝達速度の向上を目的として、プリント配線板に対して低誘電特性化が要求されている。この要求に対応するために、誘電特性に優れたふつ素樹脂や通常ポリフェニレンエールなどの、熱可塑樹脂が用いられているが、作業性、成形性、耐熱性等に問題がある。ワニスにするときの溶剤が限定されるこ

と、溶融粘度が高く高多層化できず、成型時に高温、高圧が必要であることなどである。

【0003】一方、熱硬化樹脂としてはポリフェニレンエーテル変性エポキシ樹脂、熱硬化型ポリフェニレンエーテルなどがあげられるが、これまでのものでは上記の熱可塑性樹脂と同様の問題が残っていた。また、誘電特性、成形性の良好な熱硬化性樹脂としてシアネートエス\*

\* テル樹脂が知られているが、シアネートエスチル樹脂单独では硬化物が硬すぎて脆く、接着性、耐半田性に問題がある。そこで、エポキシ樹脂と併用することでこれらの欠点をカバーできるが、これまでのエポキシ樹脂との併用では、さらに厳しくなる積層板の低誘電特性化の要求に対応することが困難であった。

【0004】

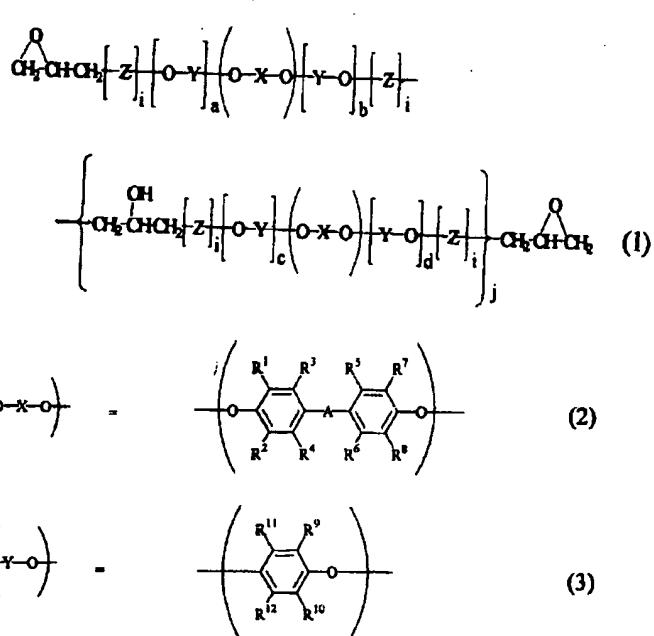
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、プリント配線板材料において、ますます厳しくなる要求性能のなかで誘電特性に優れ、さらに成形性、耐熱性等にも優れた熱硬化性樹脂組成物、及びこれを用いた積層板、プリント配線板を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、誘電特性、成形性、耐熱性に優れた熱硬化性樹脂組成物と目指し、エポキシ樹脂について鋭意検討した結果、両末端にエポキシ基を有する構造式(1)で表されるポリフェニレンエーテルオリゴマーのエポキシ体を、積層板用エポキシ樹脂組成物の構成材料として使用することで、上記目的を満たすことを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】即ち、本発明の請求項1に係わる積層板用エポキシ樹脂組成物は、構成材料として数平均分子量が700~3,000の両末端にエポキシ基を有する構造式(1)で表されるポリフェニレンエーテルオリゴマーのエポキシ体、及び硬化剤を含有することを特徴とする。

【化3】

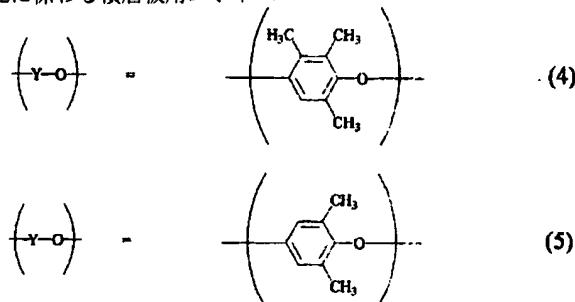


【0007】(式(1)中、-(0-X-0)-は、構造式(2)で表され、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は、同一または異なってもよく、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフ

エニル基を示す。R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>は、同一または異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基を示す。Aは、炭素数20

以下の直鎖状あるいは、分岐状の炭化水素あるいはフェニル基あるいは、環状の炭化水素を有する有機基である。 $-(Y-O)-$ は、構造式(3)で定義される1種類の構造、または構造式(3)で定義される2種類以上の構造がランダムに配列したものである。 $R^9$ 、 $R^{10}$ は、同一または異なってもよく、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基を示す。 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ は、同一または異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基を示す。 $Z$ は、炭素数1以上の有機基であり、酸素原子を含むこともある。 $a$ 、 $b$ は、少なくともいずれか一方が0でない0~20の整数を示す。 $c$ 、 $d$ は、少なくともいずれか一方が0でない0~20の整数を示す。 $i$ は、それぞれ独立に0または1の整数を示す。 $j$ は、0~5の整数を示す。)

【0008】本発明の請求項2に係る積層板用エポキシ樹脂組成物は、



【0010】本発明の積層板用エポキシ樹脂組成物は、両末端にエポキシ基を有する構造式(1)で表されるポリフェニレンエーテルオリゴマーのエポキシ体、及び硬化剤を含有する。

【0011】上記エポキシ樹脂組成物は、両末端にエポキシ基を有する構造式(1)で表されるポリフェニレンエーテルオリゴマーのエポキシ体を含有することで、低誘電率で可撓性に優れ、且つ樹脂組成物の溶融粘度を小さくすることができる。上記樹脂組成物の溶融粘度が小さく、積層成形の際に樹脂の埋め込み性がよく、ボイドの発生が無く成形性が良好となる。

\*シ樹脂組成物は、構成材料として、数平均分子量が700~3,000の両末端にエポキシ基を有する構造式(1)で表されるポリフェニレンエーテルオリゴマーのエポキシ体、及びシアネットエステル樹脂を含有することを特徴とする。

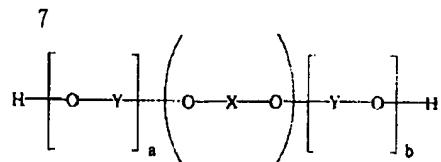
【0009】本発明の請求項3に係る積層板用エポキシ樹脂組成物は、請求項1記載の積層板用エポキシ樹脂組成物において、構造式(1)で表される両末端にエポキシ基を有するポリフェニレンエーテルオリゴマーハーの $-(0-X-0)-$ で表される構造式(2)の少なくとも $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ がメチル基であり、 $-(Y-O)-$ が構造式(4)、あるいは構造式(5)、あるいは構造式(4)と構造式(5)がランダムに配列した構造を有することを特徴とする。

【化4】

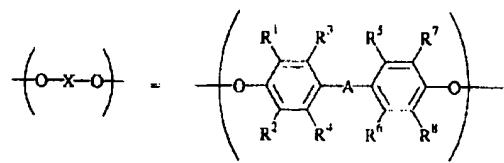
【0012】本発明に特徴的に用いられる両末端にエポキシ基を有する構造式(1)で表されるポリフェニレンエーテルオリゴマーのエポキシ体(以下、2官能OPE-2Epと記す)について説明する。

【0013】上述の2官能OPE-2Epは、2価のフェノールと1価のフェノールとを酸化共重合して得られる構造式(6)で表されるポリフェニレンエーテルオリゴマーハー(以下、2官能OPEと記す)を、エピクロロヒドリン等のハログエン化グリシジルと塩基の存在下で脱ハロゲン化水素反応させることにより得られる。

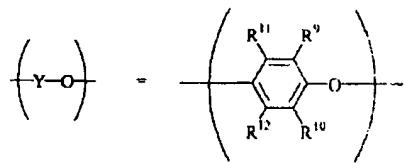
【化5】



8  
(6)

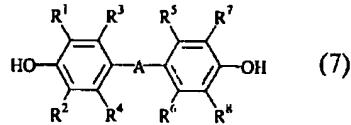


(2)



(3)

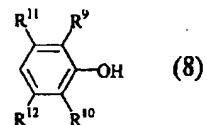
【0014】構造式(6)で表される2官能OPEとは、 $-(0-X-O)-$ が構造式(2)で表され、 $-(Y-O)-$ が構造式(3)で定義される1種類の構造、または構造式(3)で定義される2種類以上の構造がランダムに配列したものである。式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ は、同一または異なってもよく、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ は、同一または異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。Aは、炭素数20以下の直鎖状あるいは、分岐状の炭化水素あるいはフェニル基あるいは、環状の炭化水素を有する有機基である。a、bは少なくともいずれか一方が0でない。



\*い、0~20の整数を示す。好ましくは、 $-(0-X-O)-$ が $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ がメチル基であり、更に $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、が水素原子であり、 $-(Y-O)-$ が構造式(4)、あるいは構造式(5)、あるいは構造式(4)と構造式(5)がランダムに配列した構造を有することが望ましい。

【0015】上述の構造式(6)で表される2官能OPEは、構造式(7)で表される2価のフェノールと、構造式(8)で定義される1価のフェノールの単独または混合物を、トルエンーアルコールあるいはケトン溶媒中で酸化重合することで効率的に製造することができる。

【化6】



【0016】ここで、構造式(7)の2価のフェノールとは、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ は同一または異なってもよく、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ は、同一または異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基であり、Aは、炭素数20以下の直鎖状あるいは、分岐状の炭化水素あるいはフェニル基あるいは、環状の炭化水素を有する有機基である。 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ が水素原子でないことが必須の2価のフェノールであり、 $4,4'-\text{メチレンビス}(2,6-\text{ジメチルフェノール})$ 、 $4,4'-\text{(1-メチルエチリデン)ビス}(2,6-\text{ジメチルフェノール})$ 、 $4,4'-\text{メチレンビス}(2,3,6-\text{トリメチルフェノール})$ 、 $4,4'-\text{シクロヘキシリデンビス}(2,6-\text{ジメチルフェノール})$ 、 $4,4'-\text{(フェニルメチレン)ビス}(2,3,6-\text{トリメチルフェノール})$ 、 $4,4'-\text{[1,4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)]ビス}(2,6-\text{ジメチルフェノール})$ 、 $4,4'-\text{メチレンビス}[2,6-\text{ビス}(1,1-\text{ジメチルエチル)}\text{フェノール}]$ 、 $4,4'-\text{シクロペンチリデンビス}(2,6-\text{ジメチルエチル)}\text{フェノール}]$ 、 $5,5'-\text{(1-メチルエチリデン)}$

フェノール)、 $4,4'-\text{(2-フリルメチレン)ビス}(2,6-\text{ジメチルフェノール})$ 、 $4,4'-\text{(1,4-フェニレンビスメチレン)ビス}(2,6-\text{ジメチルフェノール})$ 、 $4,4'-\text{(3,3,5-トリメチルシクロヘキシデン)ビス}(2,6-\text{ジメチルフェノール})$ 、 $4,4'-\text{[4-(1-メチルエチル)シクロヘキシリデン]ビス}(2,6-\text{ジメチルフェノール})$ 、 $4,4'-\text{(4-メチルフェニルエチレン)ビス}(2,3,6-\text{トリメチルフェノール})$ 、 $4,4'-\text{(1,4-フェニレンビスメチレン)ビス}(2,3,6-\text{トリメチルフェノール})$ 、 $4,4'-\text{[1-4-(ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-4-メチルシクロヘキシル]-1-メチルエチル}-2,6-\text{ジメチルフェノール}$ 、 $4,4'-\text{(4-メトキシフェニルメチレン)ビス}(2,3,6-\text{トリメチルフェノール})$ 、 $4,4'-\text{[4-(1-メチルエチル)フェニルメチレン]ビス}(2,3,6-\text{トリメチルフェノール})$ 、 $4,4'-\text{(9H-フルオレン-9-イリデン)ビス}(2,6-\text{ジメチルフェノール})$ 、 $4,4'-\text{[1,3-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)]ビス}(2,3,6-\text{トリメチルフェノール})$ 、 $4,4'-\text{(1,2-エタンジイル)ビス}[2,6-\text{ジ-(1,1-ジメチルエチル)}\text{フェノール}]$ 、 $5,5'-\text{(1-メチルエチリデン)}$

ビス[3-(1,1-ジメチルエチル)-1,1-ビフェニル-2-オール]などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0017】次に、構造式(8)の1価のフェノールとは、 $R^9$ 、 $R^{10}$ は同一または異なってもよく、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ は同一または異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。特に、2,6位に置換基を有するもの単独、またはこれと3位あるいは3,5位に置換基を有するものが併用されることが好ましい。さらに好ましくは、単独では2,6-ジメチルフェノール、2,3,6-トリメチルフェノールがよく、併用では2,6-ジメチルフェノールと2,3,6-トリメチルフェノールがよい。

【0018】酸化の方法については直接酸素ガス、あるいは空気を用いて酸化重合をする場合の触媒としては、 $CuCl$ 、 $CuBr$ 、 $Cu_2SO_4$ 、 $CuCl_2$ 、 $CuBr_2$ 、 $CuSO_4$ 、 $CuI$ 等の銅塩等の一種または二種以上が用いられ、上記触媒に加えて、モノ及びジメチルアミン、モノ及びジエチルアミン、モノ及びジプロピルアミン、モノ-及びジ-n-ブチルアミン、モノ-及びジ-sec-ジプロピルアミン、モノ及びジベンジルアミン、モノ及びジシクロヘキシルアミン、モノ及びジエタノールアミン、エチルメチルアミン、メチルプロピルアミン、ブチルジメチルアミン、アリルエチルアミン、メチルシクロヘキシルアミン、モルホリン、メチル-n-ブチルアミン、エチルイソプロピルアミン、ベンジルメチルアミン、オクチルベンジルアミン、オクチルクロロベンジルアミン、メチル(フェニルエチル)アミン、ベンジルエチルアミン、N-n-ブチルジメチルアミン、N,N'-ジ-tert-ブチルエチレンジアミン、ジ(クロロフェニルエチル)アミン、1-メチルアミノ-4-ペンテン、ビリジン、メチルビリジン、4-ジメチルアミノビリジン、ビペリジン等を一種または二種以上のアミンが併用される。銅塩及びアミンであれば、特にこれらに限定されるものではない。

【0020】反応溶媒としては、トルエン、ベンゼン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤、メチレンクロライド、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素系溶剤等に加えて、アルコール系溶剤あるいはケトン系溶剤などと併用することができる。アルコール系溶剤としては、メタノール、エタノール、ブタノール、プロパンノール、メチルプロピレンジグリコール、ジエチレングリコールエチルエーテル、ブチルプロピレングリコール、プロピルプロピレングリコール等が挙げられ、ケトン系溶剤としては、アセトン、メチルエチルケトン、ジ

エチルケトン、メチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン等が挙げられ、その他にはテトラヒドロフラン、ジオキサン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0021】反応温度については、特に限定されないが、25~50°Cが好ましい。酸化重合が発熱反応のため、50°C以上では温度制御が困難で分子量制御が困難となる。25°C以下では反応速度が極端に遅くなるために、効率的な製造ができなくなる。

10 【0022】上述の2官能OPE-2Epは、構造式(1)で表される。すなわち、 $-(0-X-0)-$ は構造式(2)で表され、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ は、同一または異なってもよく、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ は、同一または異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。 $-(Y-0)-$ は構造式(3)で示され、 $R^9$ 、 $R^{10}$ は、同一または異なってもよく、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ は、同一または異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。AIは、炭素数20以下の直鎖状あるいは、分岐状あるいは、環状の炭化水素である。 $-(Y-0)-$ は構造式(3)で定義される1種類の構造、または構造式(3)で定義される2種類以上の構造がランダムに配列したものである。Zは、炭素数1以上の有機基であり、酸素原子を含むこともある。a, bは、少なくともいずれか一方が0でない、0~20の整数を示す。c, dは、少なくともいずれか一方が0でない、0~20の整数を示す。iは、それぞれ独立に0または1の整数を示す。jは、0~5の整数を示す。

20 【0023】Z部には、炭素数1以上で酸素原子を含んでもよい有機基をおくことができる。例示すると、 $-(CH_2-)$ 、 $-(CH_2-CH_2-)$ 、 $-(CH_2-Ar-0-)$ などであるが、これらに限定されることはない。付加する方法は、構造式(6)で示される2官能OPEに直接付加する方法や、誘導体合成時に炭素鎖の長いハロゲン化物を使用する方法があるが、これらに限定されることはない。

【0024】以下に、便宜上、最も単純構造である構造式(6)で示される2官能OPEからの誘導体について説明する。2官能OPE-2Epを製造するには、上述の構造式(6)で表される2官能OPEを用いるが、反応液から分離した粉末または反応液に溶解した形のどちらでも用いることができる。

30 【0025】本発明の2官能OPE-2Epの製造方法について例示する。上述の構造式(6)で表される両末端にフェノール性水酸基を有する化合物をエピクロロヒドリン等のハロゲン化グリシジルと、塩基の存在下で、脱ハロゲン化水素反応させて合成することができる。

【0026】塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシ

ド、水酸化カルシウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、重炭酸ナトリウムなどが代表的なものであり、これらに限定されるものではない。

【0027】反応温度は、-10°Cと110°Cの間で行なうことが好ましい。

【0028】上述の如くして得られる2官能OPE-2Epの数平均分子量は700~3,000の範囲に制限される。上記数平均分子量が3,000を超えると樹脂組成物の溶融粘度が増大し、数平均分子量が700未満であると機械的強度や耐熱性が低下する。上記の2官能OPE-2Epは、溶融粘度が低く流動性が良好で、他の樹脂との相溶性に優れ、また両末端にエポキシ基を有するため樹脂組成物の接着性が良好である。その結果吸湿後、半田等高温に曝された際に、ふくれの発生を防ぐことができる。さらに、ポリフェニレンエーテル樹脂は低誘電特性を有する材料であるため、低誘電特性の積層板が提供できる。

【0029】本発明の積層用エポキシ樹脂組成物の構成材料である硬化剤としては通常使用される第一級、第二級アミン等のアミン系、ビスフェノールA、フェノールノボラック等のフェノール系、酸無水物系、シアネットエステル系などを挙げることができる。これらは、単独あるいは複合して使用できる。

【0030】本発明の2官能OPE-2Ep組成物は、目的、用途に応じて種々の樹脂と組み合わせて使用することができる。具体的に例示すると、各種エポキシ樹脂類；変性されたエポキシ樹脂類；オキセタン樹脂類；(メタ)アクリル酸エステル類；ジアリルベンゼン、ジアリルテフタレートなどのポリアリル化合物類；N-ビニル-2-エピロリドン、ジビニルベンゼンなどのビニル化合物類；不飽和ポリエステルなどの重合性二重結合含有モノマー類；多官能性マレイミド類；ポリイミド類；ポリブタジエン等のゴム類；ポリエチレン、ポリスチレン等の熱過疎性樹脂類；A B S樹脂、ポリカーボネート等のエンブラー類、シアネットエステル樹脂等が挙げられるが、これらに限定されない。

【0031】また、樹脂組成物には、公知の無機或いは有機の充填剤、染料、顔料、増粘剤、滑剤、消泡剤、カップリング剤、光増感剤、紫外線吸収剤、難燃剤などの各種添加剤を所望により添加することができる。

【0032】本発明に使用するエポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ、ビスフェノールF型エポキシ、ビスフェノールZ型エポキシ、ビフェノール・エポキシ、テトラメチルビフェノール・エポキシ、ヘキサメチルビフェノール・エポキシ、キシレンノボラック・エポキ、ビフェニルノボラック・エポキシ、ジシクロペンタジエンノボラック・エポキシ、フェノールノボラック・エポキシ、クレゾールノボラック・エポキシ、あるいはこれらの臭素化された難燃性エポキシ樹脂などが挙げられ、これらを単独または適宜2種類以上配合してなる組成物、または反応物などが挙げられる。

【0033】本発明で使用されるシアネットエステル化合物としては例えば、1,3-または1,4-ジシアネットベンゼン、1,3,5-トリシアネットベンゼン、1,3-、1,4-、1,6-、1,8-、2,6-または2,7-ジシアネットナフタレン、1,3,6-トリシアネットナフタレン、4,4'-ジシアネットビフェニル、ビス(4-シアネットフェニル)メタン、2,2-ビス(4-シアネットフェニル)プロパン、2,2-ビス(3,5-ジプロモ-4-シアネットフェニル)プロパン、ビス(4-シアネットフェニル)エーテル、ビス(4-シアネットフェニル)チオエーテル、ビス(4-シアネットフェニル)スルホン、トリス(4-シアネットフェニル)ホスファイト、トリス(4-シアネットフェニル)ホスフェート、4,4'-ジシアナト-3,3',5,5'-テトラメチルビフェニルまたは4,4'-ジシアナト-2,2',3,3',5,5'-ヘキサメチルビフェニルおよびノボラックとハロゲン化シアンとの反応により得られるシアネット類である。

【0034】本発明の組成物は、それ自体を加熱することにより硬化させることも可能であるが、硬化速度を速くして作業性、経済性などを改善する目的で熱硬化触媒を添加することができる。熱硬化触媒は、組み合わせる樹脂用の熱硬化触媒として一般に公知のものが使用できる。

【0035】本発明の2官能OPE-2Ep組成物を使用した銅張積層板は、低誘電性が要求されるプリント配線板特に好適に用いられる。本発明の銅張積層板の製法は、一般的な製法で行なうことができる。すなわち、熱硬化性樹脂組成物を有機溶媒に溶解した溶液である樹脂ワニスを基材に含浸させ、熱処理してプリプレグとした後に、プリプレグと銅箔とを積層、加熱成形して銅張積層板にする方法であるが、これに限定されるものではない。

【0036】使用される有機溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールジメチルエーテル、トルエン、キシレン、テトラヒドロフラン、N,N-ジメチルホルムアミド等が挙げられ、特に溶媒を限定することなく、広範囲の有機溶媒が使用可能である。またこれらは単独もしくは2種以上の溶剤を混合して使用することができる。樹脂ワニスを含浸させる基材としては、ガラスクロス、ガラス不織布等の無機基材；ポリアミド不織布、液晶ポリエステル不織布等の有機基材等熱硬化性樹脂積層板に用いられるものはすべて使用することができる。本発明の低誘電特性を活かすには、Dガラスクロス、N Eガラスクロスなど誘電特性に優れた基材と併用することにより一層効果的となる。

【0037】プリプレグの熱処理は、使用した溶媒、樹脂組成、添加触媒、その他の添加剤の種類や使用量に応じて適宜選択されるが、通常100~250°Cの温度で3~30分の条件で行われる。プリプレグと銅箔との積層、加熱方法としては、プリプレグの種類および銅箔の

形態により異なるが、一般的には、温度を170~230℃、圧力が10~30kg/cm<sup>2</sup>で40~120分の時間で真空熱プレス成形することが好ましい。

#### 【0038】

【実施例】以下に、実施例および比較例を用いて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。尚、実施例および比較例を通じて「部」および「%」は特に断らない限り重量部をあらわす。

#### 【0039】2官能OPE-2Epの製法

(2官能OPEの製法)攪拌装置、温度計、空気導入管、じま板のついた2Lの縦長反応器にCuCl 1.3g(0.013mol)、ジ-n-ブチルアミン79.5g(0.62mol)、メチルエチルケトン600gを仕込み、反応温度40℃にて攪拌を行い、あらかじめ600gのメチルエチルケトンに溶解させた4,4'-(1-メチルエチリデン)ビス(2,6-ジメチルフェノール)42.6g(0.15mol)と2,6-ジメチルフェノール56.7g(0.46mol)と2,3,6-トリメチルフェノール21.1g(0.16mol)の混合溶液(2価のフェノールと1価のフェノールのモル比1:4)を2L/minの空気のバブリングを行いながら120分かけて滴下し、さらに滴下終了後30分間、2L/minの空気のバブリングを続けながら攪拌を行った。これにエチレンジアミン四酢酸二水素二ナトリウム水溶液を加え、反応を停止した。その後、1Nの塩酸水溶液で3回洗浄を行った後、イオン交換水で洗浄を行った。得られた溶液をエバボレイターで濃縮し、さらに減圧乾燥を行い、2官能OPE 112.3gを得た。得られた2官能OPEをゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC)法で測定した結果、数平均分子量は1,080であった。また水酸基当量は550であった。

【0040】(2官能OPE-2Epの製法)攪拌装置、温度計、滴下漏斗のついた反応器を100℃まで加熱し、上記で得られた2官能OPE 40.0g(水酸基: 0.073mol)とエピクロロ\*

【表-1】

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3
2官能OPE-2Ep	70	50	—	—	—
汎用PPEボリマー	—	—	—	30	—
ビスフェノールA型シグネットブレボリマー	—	30	—	30	30
4,4'-ジメチルフェニルメタン	10		18	—	—
テトラブロモビスフェノールAエボキシ	20	20	20	20	20
ビスフェノールAエボキシ	—	—	10	20	—
フェノールガラク型エボキシ	—	—	52	—	50
アセト酸ジン酸	—	0.04	—	0.04	0.04
2-ブタノイミダゾール	0.07	—	0.07	—	—

汎用PPEボリマー: 三菱ガス化学(株)、数平均分子量: 24,000  
ビスフェノールA型シグネットブレボリマー: 2,2-ビ'ス(4-シアナトフェニル)ブロボンのブレボリマー  
テトラブロモビスフェノールAエボキシ: EPICLON-153大日本インキ化学

\*ヒドリン201.9gを仕込んだ。その後、あらかじめエタノール20.8gにナトリウムエトキシド5.9g(0.087mol)を溶解した溶液を滴下漏斗から、60分かけて滴下し、さらに滴下終了後5時間の攪拌を行った。その後、0.1Nの塩酸水溶液で3回洗浄とイオン交換水での水洗、さらにはろ過を行い、生成塩と不純物を除去した。得られた溶液から過剰のエピクロロヒドリンを留去し、さらに減圧乾燥を行い、2官能OPE-2Ep 42.4gを得た(数平均分子量: 1,230)。得られた2官能OPE-2Epは、IRの分析によりフェノール性水酸基の吸収ピーク(3600cm<sup>-1</sup>)の消滅と、さらにNMRの分析によりグリシジルエーテル由来のピークの発現から、100%の官能基変換を確認した。

#### 【0041】実施例1

上記の2官能OPE-2Ep 70部、テトラブロモビスフェノールAエボキシ(大日本インキ化学(株)製、商品名: EPICLON-153) 20部、4,4'-ジアミノジフェニルメタン10部、2-メチルイミダゾール0.07部をメチルエチルケトンに溶解し、樹脂含量60%のワニスを調製した。

このワニスをガラスクロス(NEガラス品:商品名WEX9

20 83 日東紡製)に含浸させ、熱風乾燥器にて処理してB-stageのプリプレグを得た。プリプレグ8枚と銅箔(18μm厚、三井金属(株)製、商品名: 3EC-3)を重ね合わせて、200℃で2時間の真空熱プレスを行い、0.8mm厚の銅張積層板を得た。得られた銅張積層板の物性を表-2に示した。

#### 【0042】実施例2および比較例1~3

表-1中の配合割合で熱硬化性樹脂を混合して、その他は実施例1と同様にして銅張積層板を得た。ただし比較例2のみ、メチルエチルケトンに溶解しないために、溶媒としてトルエンを用いた。

#### 【0043】

#### 【表1】

(株)

ビスフェノールAエボキシ: DER-331Lダウケミカル日本(株)

フェノールボラック型エボキシ: EPPN-201日本化薬(株)

#### 【0044】

#### 【表2】

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3
ガラス転移温度 (DMA法)	184°C	213°C	156°C	202°C	190°C
比誘電率 (1GHz)	3.5	3.5	4.2	3.5	4.0
誘電正接 (1GHz)	0.0087	0.0052	0.021	0.0046	0.014
銅箔剥離強度 (kN/m)	1.4	1.2	1.4	1.2	0.9
成形性	○	○	○	×	○
吸湿後のはんだ耐熱性	1時間処理 0/3	0/3	0/3	2/3	0/3
耐熱性 (ふくれ)	2時間処理 0/3	0/3	0/3	3/3	0/3
個数/試験数	3時間処理 0/3	0/3	2/3	3/3	1/3

【0045】実施例、比較例における測定値は、以下の装置および方法を用いて測定したものである。

- ・ガラス転移温度 (T<sub>g</sub>)：動的粘弾性測定の損失正接 (tan δ) ピークより求めた。
- ・比誘電率および誘電正接：空洞共振器法により測定した。
- ・銅箔剥離強度：JIS規格C6481に基づき、幅10mmの銅箔の90度方向の引き剥がし強さを測定した。
- ・吸湿後のはんだ耐熱性：銅箔を全面除去したサンプルを、121°C、0.2MPaのPCT条件で1~3時間の吸湿処理を行い、260°Cのはんだ浴に30秒浸漬し層間剥離 (ふくれ) が発生するかを目視で観察した。

\* 10 成形性：70 μm厚の銅箔の内層パターンをボイドなく埋め込めるかどうかで判定した。

#### 【0046】

【発明の効果】以上のように、本発明のポリフェニレンエーテルオリゴマーのエポキシ体を含む樹脂組成物は高耐熱、低比誘電率、低誘電正接の優れた電気特性を有し、さらに成形性が優れたバランスの取れた樹脂組成物である。この性能はシアネットエステル樹脂と組み合わせることでさらに性能が向上する。この樹脂を用いた積層板や多層プリント板は多層成形時の成形が良好であり、信頼性も高く、さらに高周波信号の高速処理や低損失の回路設計が可能となる。

\* 20

#### フロントページの続き

(72)発明者 平松 聖生  
東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦  
斯化学株式会社東京研究所内

F ターム(参考) 4F072 AA07 AB09 AD28 AE02 AE08  
AE10 AF15 AF27 AF28 AG16  
AG19 AH02 AH31 AK14 AL12  
AL13  
4J036 AA01 CD12 DA01 DB06 DB15  
DC02 DC27 JA08

(72)発明者 宮本 真  
東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦  
斯化学株式会社東京研究所内